

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2025.0410

基于 Sb^{3+} 离子掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿的改性研究

林 洁, 胡建旭, 张约品*

(宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 旨在克服无铅双钙钛矿材料在应用中面临的低发射效率和光谱调节困难两大障碍, 探索其在下一代固态照明中的巨大潜力。通过水热法合成制备出 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 单晶, 并运用多种表征手段对其进行深入分析。结果表明: 在宿主中引入 Sb^{3+} 离子可显著增强辐射复合自陷激子 (Self-Trapped Exciton, STE), 进而产生蓝色发射; 而引入 Tb^{3+} 离子后, 光谱中出现源于 Sb^{3+} 自陷激子到掺杂离子能量转移的可调双发射。所制备的新材料在荧光温度检测方面展现出潜在应用前景, 有望拓展其在下一代固态照明等领域的应用。

关键词: 双钙钛矿; 离子掺杂; 自陷激子; 能量转移

中图分类号: O482.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2026) 01-0058-11

Modification research based on Sb^{3+} ion doping of $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ double perovskite

LIN Jie, HU Jianxu, ZHANG Yuepin*

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: This study aims to overcome the two major obstacles of low emission efficiency and spectral tuning difficulties faced by lead-free bicarbonate materials in applications, and to explore their great potentials in the next-generation solid-state lighting. $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ co-doped $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ single crystals were prepared by hydrothermal synthesis and analyzed in depth using a variety of characterization tools. The results show that the introduction of Sb^{3+} ions into the host significantly enhances the radiative composite self-trapped exciton, which in turn generates a large amount of blue emission, whereas the introduction of Tb^{3+} ions results in the emergence of spectra originating from the Sb^{3+} self-trapped exciton to doped ion energy transfer of tunable double emission. The prepared new material shows potential application prospect in fluorescence temperature detection, which is expected to expand its applications in more fields such as next-generation solid-state lighting.

Keywords: double perovskite; ion doping; self-trapped exciton; energy transfer

金属卤化物钙钛矿具有制造成本低、光电性能优异等优点, 在太阳能电池、发光二极管和光电探测器等光电器件中有着广泛的应用。其中, 铅基卤化物 (APbX_3) 包晶发光材料具有优异的光电性能, 但铅的毒性和不稳定性也阻碍了铅基卤化物包晶的实际应用^[1-4]。为降低铅的毒性, 可采取离子替

换 Pb^{2+} 策略。双钙钛矿衍生物结构是 $\text{A}_3\text{B(III)}_2\text{X}_9$ 或 $\text{A}_3\text{B(I)}_2\text{X}_5$, 通常可用 Bi 或 Sb 完全取代 Pb 元素, 但这种衍生物结构对称性低, 具有金属卤化物八面体的低维连通性会造成电子迁移率较低, 因此不适合光电应用^[5]。有研究^[6]发现通过使用三价阳离子 M^{3+} 和一价阳离子 M^+ 进行离子替换, 不仅可以避免

收稿日期: 2025-04-14

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journallg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省自然科学基金 (LQ21A040003)

第一作者: 林 洁, 硕士研究生, 主要研究方向为无机发光材料。E-mail: liuhuihai@163.com

*通信作者: 张约品, 教授, 主要研究方向为无机发光材料。E-mail: zhangyuepin@nbu.edu.cn

有毒铅,还能提高稳定性,但同时也存在间接带隙和吸收截面小等缺点,造成发光效率不高。研究人员也探索了一些有效方法,如通过掺杂或合金化来实现带隙转变和奇偶允许转变,从而改善光学特性。例如 Jin 等^[7]通过引入 In^{3+} ,将 $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ 从间接带隙转变为直接带隙,并取得了理想的效果;Li 等^[8]通过在 $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ 基质中引入 Na^+ 和 Bi^{3+} ,打破宇称禁戒跃迁,同时也减少了缺陷,实现有效的白色发射。

稀土(Rare Earth, RE)离子的掺入是调控材料发射的一种有效策略^[9],它具有寿命长、光稳定性好等优点。但大多数掺入稀土离子的发光材料显示出较低的荧光量子发射效率(Photoluminescence Quantum Yield, PLQY),主要是宿主体的限制和稀土离子的奇偶禁用电子跃迁转变导致低吸收效率。要克服这些缺点,选择合适宿主至关重要^[8,10]。首先,卤化物材料的声子能量比硫化物、氧化物和氟化物宿主材料低,可以减少非辐射损耗。其次,掺杂 ns^2 电子构型的离子($\text{Bi}^{3+}/\text{Sb}^{3+}/\text{Sn}^{2+}$)能改变材料原有吸收和发射方式,从而提高光致发光的量子产率^[11]。并且 Sb^{3+} 的引入能够提高STE的发光强度,从而增强其发射能力^[12]。

本文采用 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 作为基质材料,该材料具有双钙钛矿结构($\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{X}_6$),其晶格结构中的 Y^{3+} 和 Na^+ 呈现有序排列,构成稳定的八面体框架,相较于传统铅基钙钛矿(如 MAPbI_3), $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 不仅晶格畸变更小,热力学稳定性也明显更高^[13]。在高温或湿度环境下, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 同样不易发生相分离或降解,而铅基钙钛矿(如 CsPbBr_3)往往会因离子迁移问题造成性能衰减。 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 带隙约4.0 eV,远大于铅基钙钛矿(如 CsPbBr_3 约2.3 eV),使其成为理想的宿主材料,可高效掺杂 Sb^{3+} 或其他稀土离子(如 Nd^{3+} 、 Er^{3+}),实现从紫外到近红外的宽谱发射^[13]。

本研究采用水热法合成了一系列 Sb^{3+} 单掺及 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿材料,系统探究了该材料的晶体结构和光致发光性质,验证了其电子能带结构的变化规律,并通过制备条件调控等实验手段,确定了其光学性能的最优参数。该研究可为LED照明、高灵敏温度计等领域的应用开发,提供潜在的实验依据与技术方案^[14]。

1 实验部分

1.1 实验药品与试剂

实验所用化学药品和试剂均为市售,使用过程中均未进一步提纯。氯化铯(CsCl , 99.99%),三氧化二锑(Sb_2O_3 , 99.99%),氧化钇(Y_2O_3 , 99.99%),氯化钠(NaCl , 99.99%),氯化铽(TbCl_3 , 99.99%),浓盐酸(HCl , 37%),乙醇等试剂购自国药集团化学试剂公司。

1.2 实验设备

实验中仪器设备分别如下:电子天平(型号JA1003A,上海精天电子仪器有限公司);鼓风干燥箱(型号DHG-9075A,上海一恒科学仪器有限公司);X射线粉末衍射仪(型号D8 Advance,德国布鲁克公司);磁力搅拌器(型号SCL-R,杭州齐威仪器有限公司);鼓风干燥箱(型号DHG-9075A,上海慧泰仪器制造有限公司);超声波清洗机(型号KH-250DE,昆山禾创超声仪器有限公司);高速台式离心机(型号TG16-WS,湖南湘仪实验室仪器开发有限公司);真空干燥箱(型号DZF-6020,上海一恒科学仪器有限公司);手提式紫外分析仪(型号ZF-5,温州铭仁仪器有限公司);荧光光谱仪(型号FLS-980,英国爱丁堡仪器公司);高温加热装置(型号TAP-02,天津东方高科技仪器有限公司)。

1.3 样品制备

采用简单水热法制备 Sb^{3+} 单掺及 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿。

$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 合成:准确称量2.5 mmol NaCl 和1.25 mmol Y_2O_3 混于3~4 mL 盐酸中,在磁力搅拌机上搅拌一段时间,得到澄清溶液,然后向前驱体溶液中加入5 mmol CsCl 颗粒形成沉淀。搅拌一段时间使其充分反应,放入20 mL 聚四氟乙烯衬垫,在不锈钢帕尔压力锅中于180 °C下反应12 h,并以30 °C/h 速度缓慢冷却至室温。过滤析出反应产物用乙醇洗涤,离心3次(乙醇,8 000 r/min, 8 min),最终产物在60 °C真空烘箱中干燥过夜,得到白色粉末。成品做好编号,真空保存以备表征。

$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}$ 合成:分别采用少量 Sb_2O_3 代替部分上述反应中的 Y_2O_3 制备样品,通过改变 Sb^{3+} 掺杂量详细研究 Sb^{3+} 对发光性能的影响。称取

1.25 mmol $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$, 其中, Sb^{3+} 掺杂量(摩尔分数, 下同)分别为 1%、3%、5%、7%、10%、15%, 后续实验与 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 合成类似。

$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 合成: 确定 Sb^{3+} 最佳掺杂比情况下, 加入一定比例 TbCl_3 代替部分 Y_2O_3 , 作为前驱体溶液, 其中, Tb^{3+} 掺杂量分别为 2%、5%、10%、15%、20%、25%, 后续实验与 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 合成类似。

1.4 测试与表征

使用 X 射线粉末衍射仪 (PXRD) 记录衍射图样。配备 450 W 氙灯作为激发光源的 FLS-980 荧光光谱荧光仪在室温下测量发射 (Photoluminescence, PL) 和激发 (Photoluminescence Excitation, PLE) 光谱以及荧光衰减曲线。使用 TAP-02 高温加热设备在 298~573 K 温度范围内采集光致发光光谱。

2 光物理性质

2.1 物理性质测试与讨论

采用 X 射线粉末衍射 (PXRD) 技术系统研究 Sb^{3+} 和 Tb^{3+} 掺杂对 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿晶体结构的影响。如图 1 所示, 通过 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 、 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}$ (Sb^{3+} 掺杂量为 15%) 以及 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ (Sb^{3+} 和 Tb^{3+} 掺杂量分别为 1% 和 15%) 样品与无机晶体结构数据库 (ICSD) 中 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ (PDF#79-0072) 的标准 PD 卡片对比, 可观察到样品衍射峰与标准卡片相吻合。但衍射角在 31.8° 和 45.5° 处生成少量掺杂氯化钠杂质峰, 可能是在合成过程中存在氯化钠过饱和而析出, 而此现象在以往研究中同样存在^[15]。结果表明, 引入 Sb^{3+} 离子对 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 晶体结构的影响很小。此外, 当在已掺入 Sb^{3+} 离子的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 中进一步掺入一定浓度 Tb^{3+} 离子时, 尽管样品都没有杂质峰, 但衍射峰逐渐向大角度一侧偏移, 表明 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 中发生晶格收缩, 原因是 Y^{3+} 离子被原子半径更小的 Tb^{3+} 所取代。 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 晶体结构如图 2 所示, 生成的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 结晶在立方晶系的 Fm-3m 空间群中, Na^+ 和 Y^{3+} 分别和 6Cl^- 配位形成 $[\text{NaCl}_6]^{5-}$ 和 $[\text{YCl}_6]^{3-}$ 八面体。通过共享角连接方式, $[\text{NaCl}_6]^{5-}$ 八面体和 $[\text{YCl}_6]^{3-}$ 八面体形成一个三维框架, Cs^+ 离子占据了八面体之间的空隙, 以保持电荷平衡。

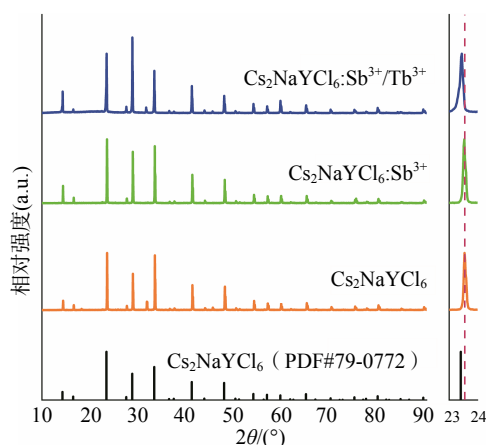


图 1 双钙钛矿样品及标准卡的 XRD 图

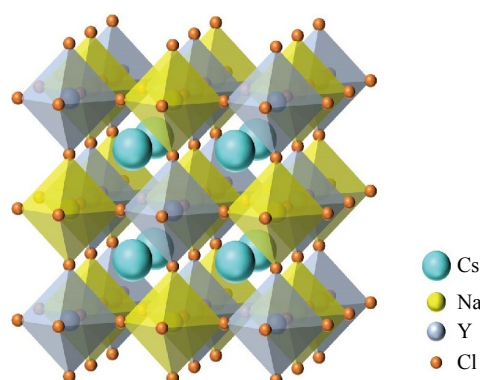


图 2 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 晶体结构

2.2 Sb^{3+} 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 的光学性能分析

通过荧光发射和激发光谱来研究 Sb^{3+} 掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 光学特性, 并通过数据分析深入了解其发光过程。如图 3 所示, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:1\%\text{Sb}^{3+}$ 双钙钛矿发射光谱和激发光谱在 320 nm 激发下, 460 nm 处有一个发射峰, 样品呈现出明亮蓝色, 半峰全宽 (FWHM) 达 63.9 nm, 与其显著的 140 nm 斯托克

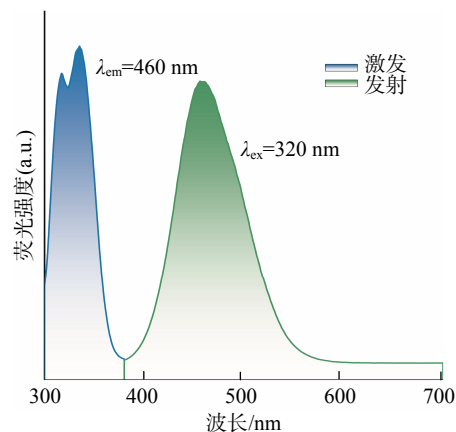


图 3 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:1.0\%\text{Sb}^{3+}$ 双钙钛矿的激发 (紫色) 和发射 (绿色) 光谱

斯位移共同反映了激发态结构的显著重构。大的斯托克斯位移和宽发射带意味着发射可能来自缺陷或自陷激子 (STE) [16-18]。如图 4 所示, 通过 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:1.0\%\text{Sb}^{3+}$ 双钙钛矿发射强度与激发波长的关系对比, 发现在 460 nm 下出现 2 个激发带, 分别是 320 nm 和 334 nm, 其中 320 nm 荧光强度更高, 说明 Sb^{3+} 离子引起发射的可能性被排除, 因为其通常出现在 473 nm 处。

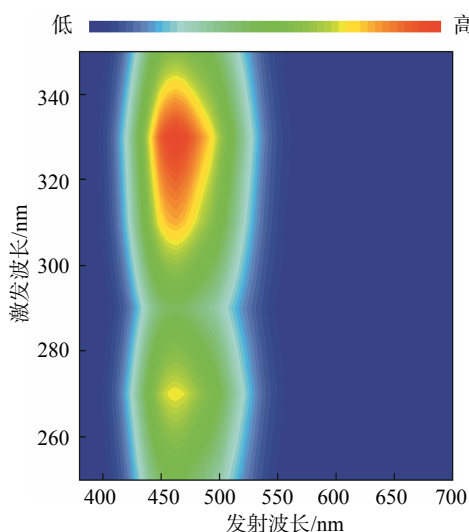


图4 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:1\%\text{Sb}^{3+}$ 双钙钛矿的发射强度与激发波长的关系

从图 5 可看出, 未掺杂 Sb^{3+} 离子的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 也显示出微弱发射。随着 Sb^{3+} 加入, 其 460 nm 处的荧光强度增加, 当 Sb^{3+} 摩尔分数掺杂量从 0% 增加到 1% 时, 发射带显示从 460 nm 到 470 nm 的红移趋势, 表明带隙变窄。分离的激发和发射光谱产生较大斯托克斯位移, 降低了 Sb^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 的自吸收, 并实现了高发光效率。尽管 Sb^{3+} 掺杂量不同, 但其发射光谱一致, 并随掺杂量的增加, 荧光强度也随之减少, 说明进一步加入 Sb^{3+} 离子会导致其浓度猝灭在 250~350 nm 的不同激发波长下, 而发射光谱的峰形和峰值位置保持一致, 表明 Sb^{3+} 发光中心具有统一的发射来源, 不受激发能量差异的影响。此现象说明激发光能量被基质的吸收带有效捕获, 并通过非辐射能量转移至 Sb^{3+} 发光中心。如图 6 所示, 激发光谱在 430~480 nm 监测范围内显示出相同激发峰, 进一步验证了所有蓝光发射均源自 Sb^{3+} 的同一个激发态能级 (如 $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$ 跃迁), 不存在多个发光位点或明显的斯托克斯位移依赖

关系, 也进一步排除了缺陷态或基质敏化发光的可能性 [18]。

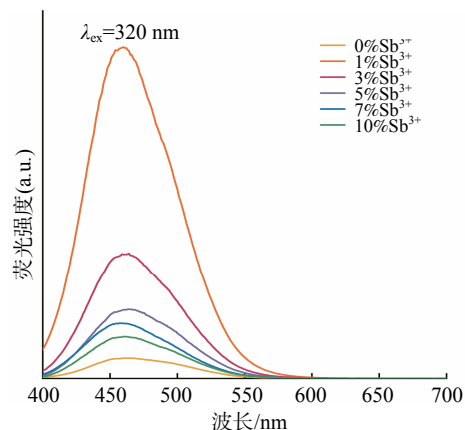


图5 不同 Sb^{3+} 掺杂浓度 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿的发射光谱

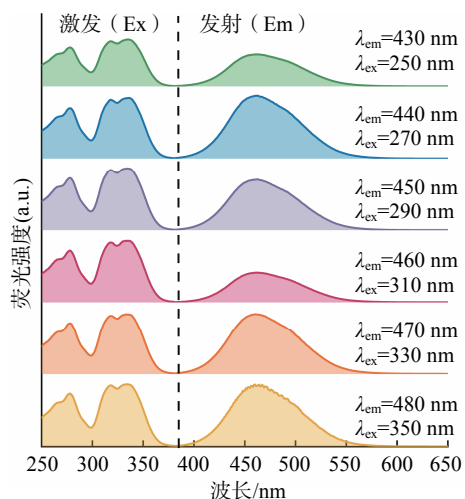


图6 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:1\%\text{Sb}^{3+}$ 双钙钛矿从不同监测和激发波长中获得的激发和发射光谱

为研究样品的衰减动力学, 对不同 Sb^{3+} 浓度掺杂的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 样品进行荧光寿命测试, 激发波长设置为 320 nm, 监测波长设为 450 nm。如图 7 所示, 样品衰减曲线显示出双指数行为, 可以用双指数函数拟合得到, 公式如下 [18]:

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

式中: $I(t)$ 为时间 t 时的发光强度; A_1 和 A_2 为拟合常数; τ_1 和 τ_2 分别为快速衰减和慢速衰减寿命。

自陷激子 (STE) 平均寿命算式如下 [18]:

$$\tau_{av} = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2) / (A_1\tau_1 + A_2\tau_2) \quad (2)$$

图 7 为 320 nm 激发、460 nm 监测的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6: x\%\text{Sb}^{3+}$ 的荧光寿命衰减曲线。由图可见, Sb^{3+} 掺杂浓度对 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 荧光寿命具有显著影响。未掺杂样品 (0% Sb^{3+}) 荧光寿命最短 (49.321 ns), 而 1%

Sb^{3+} 掺杂时, 荧光寿命达到最大(50.076 ns), 并随着 Sb^{3+} 浓度进一步增加 (>1%), 荧光寿命呈单调下降趋势, 至最高测试浓度(10%)时, 降至 49.503 ns。同样, 发射光谱峰位/强度变化与寿命趋势高度吻合, 表明寿命变化直接反映 STE 复合过程的调控, 1% Sb^{3+} 掺杂时的最优发光效率对应最长寿命; 高浓度下光谱展宽/红移与寿命缩短同步, 佐证了非辐射通道的竞争。

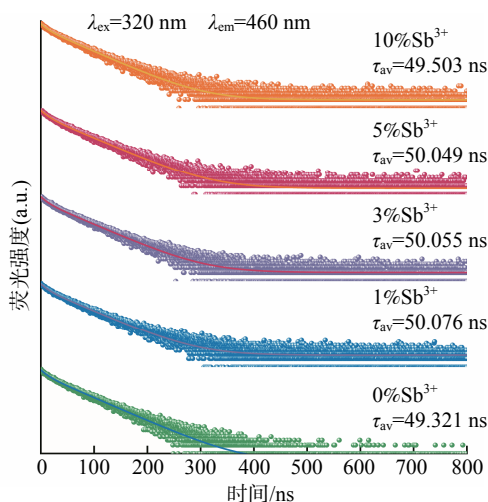


图7 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:x\%\text{Sb}^{3+}$ 的荧光寿命衰减曲线

图8为320 nm激发下, 从298~473 K获得的 Sb^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿的发射光谱。由图可见, 在298 K温度下获得的发射光谱和473 K相比, 其发射波长的形态发生变化, 常温下的发射波长范围更窄, 荧光强度更强, 原因在较低温度下热占据振动态的减少。

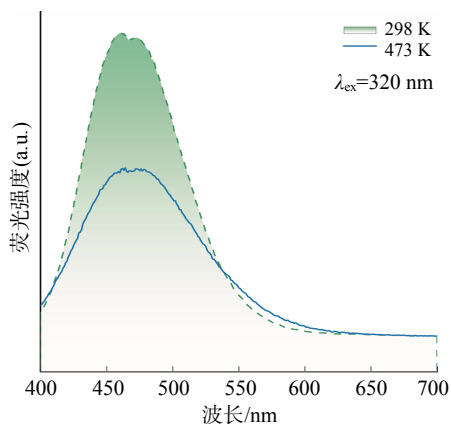


图8 Sb^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿的发射光谱

如图9所示, 在320 nm激发条件下, 1% Sb^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿温度依赖性发射光谱的等值线图。由图可见, 在320 nm激发条件下, 掺

杂 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿的发光强度随温度升高呈现相同的下降趋势, 其原理是由热猝灭效应引起。而这种温度依赖性符合典型的热猝灭特征, 主要归因于非辐射跃迁通道的增强以及声子辅助的能量耗散过程^[19]。如图10所示, 在460 nm发射条件下, Sb^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿随温度的升高, STE峰的荧光积分强度也同样迅速下降。

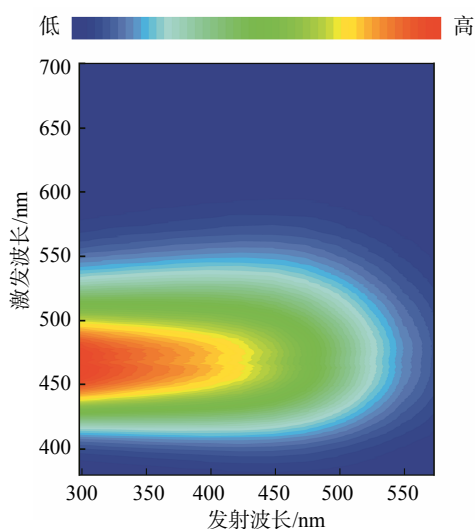


图9 1% Sb^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿的发射光谱等值线

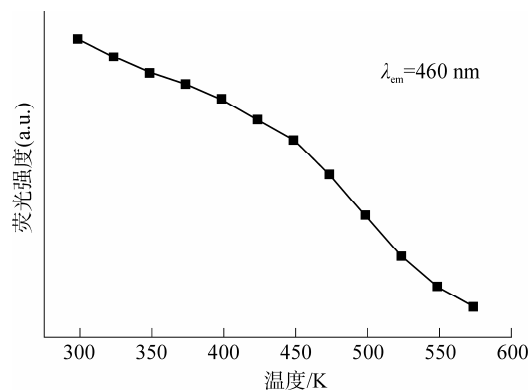


图10 Sb^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 荧光强度与温度的关系

样品的颜色纯度 (Color Purity, CP) 可以通过下式进行模拟计算:

$$R_{\text{CP}} = \sqrt{\frac{(x - x_i)^2 + (y - y_i)^2}{(x_d - x_i)^2 + (y_d - y_i)^2}} \quad (3)$$

式中: (x_i, y_i) 为标准白光的 CIE 色坐标, 具体数值为 (0.333, 0.333); (x_d, y_d) 为主要发射波长的颜色坐标, 此处为蓝色; (x, y) 为样品的 CIE 色坐标。根据式 (3) 计算得出未掺杂样品颜色纯度

达到 81.01%, 而 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:1\%\text{Sb}^{3+}$ 样品的颜色纯度可达 88.07%, 且后续随着掺杂浓度的增加, 颜色纯度也随之下降, 这也侧面说明掺杂少量 Sb^{3+} 对提升颜色纯度有促进作用。如图 11 所示, 320 nm 处的 CIE 显示, 未掺杂 Sb^{3+} 的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 色坐标 A 点为 (0.138 8, 0.161 5), 但是 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:1\%\text{Sb}^{3+}$ 的色坐标 B 点则为 (0.138 3, 0.130 7), 表明其更接近标准蓝光。

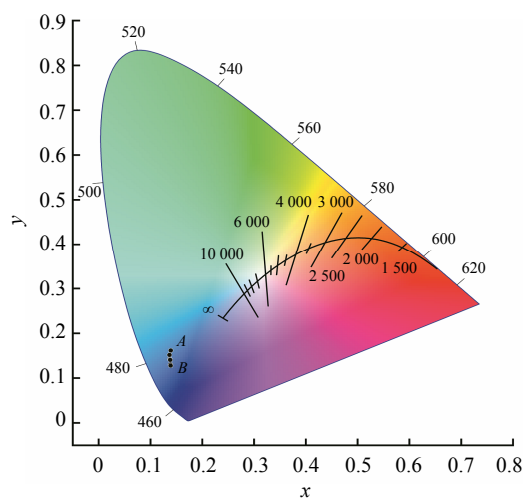


图 11 320 nm 处的 CIE 色坐标

2.3 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 的光学性能分析

本文还合成了一系列 $1\%\text{Sb}^{3+}/x\%\text{Tb}^{3+}$ ($x=2, 5, 10, 15, 20, 25$) 共掺的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 样品, 以进一步研究它们的光学性能。如图 12 所示, 从共掺样品中观察到一个以 547 nm 为中心的额外发射带, 这归因于 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁。而在 547 nm 和 456 nm 发射光谱中也显示出共掺样品没有显著差异, 表明 Tb^{3+} 发射主要是由 Sb^{3+} 掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$

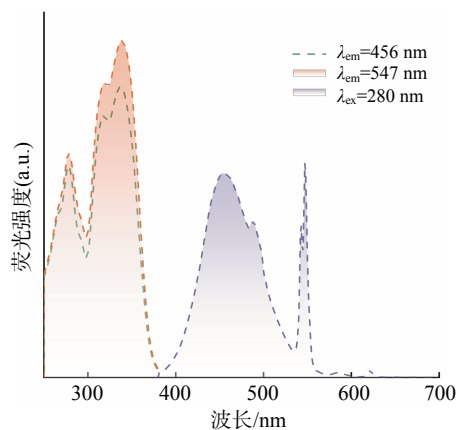


图 12 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿的激发 (橙色和绿色) 和发射 (绿紫色) 光谱

主体的能量转移所致, 而不是 Tb^{3+} 离子直接激发引起的。

对图 13 的发射强度与激发波长关系进行分析, 发现样品在 260~280 nm 和 310~340 nm 波长范围内表现出深蓝发射, 并且同时在 240~260 nm 和 260~280 nm 范围内可观察到绿光发射。值得注意的是在 280 nm 激发条件下, 样品同时展现出良好的蓝光和绿光发射性能, 因此本研究选择 280 nm 作为紫外激发光源进行后续测试。

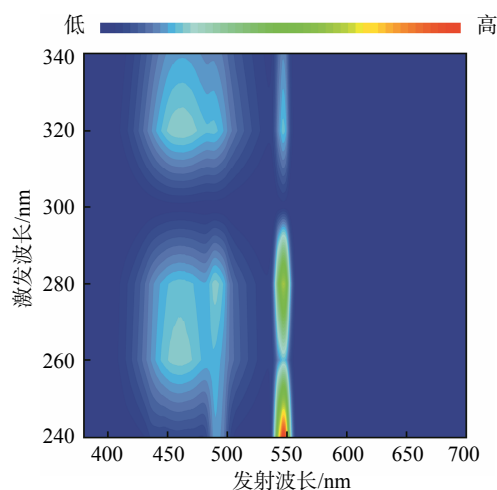


图 13 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿的发射强度与激发波长的关系

图 14 展示了 280 nm 激发条件下, 不同 Tb^{3+} 掺杂浓度的发射光谱变化。由图可见, Tb^{3+} 掺杂后, 光谱中出现 490 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$), 547 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), 580 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$) 和 622 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$) 等特征发射峰, 其中 547 nm 处的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁峰强度最为显著^[20]。随着 Tb^{3+} 掺杂浓度的增加, 490 nm 处

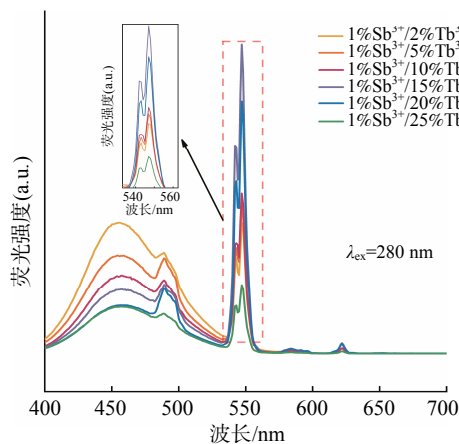


图 14 $1\%\text{Sb}^{3+}/x\%\text{Tb}^{3+}$ 共掺 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿的发射光谱

的发射峰强度呈现逐渐降低趋势,而 547 nm 处的发射峰强度则持续增强,在 15% 掺杂浓度时达到最大值,随后因浓度猝灭效应而减弱^[19]。580 nm 和 622 nm 处的发射峰强度则相对较低。

如图 15 所示,1% Sb^{3+} /15% Tb^{3+} 共掺 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 样品在 250~350 nm 激发波长范围内的发射光谱显示,各激发波长下样品的发射峰位置保持稳定,未观察到明显的峰位偏移现象,表明这些发射峰均源于相同的激发态^[18]。

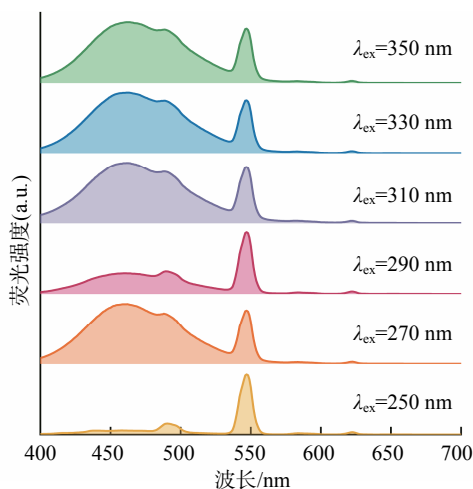


图 15 从不同激发波长下获得的发射光谱

如图 16 所示,在 280 nm 激发下,样品在 298 K (绿线) 和 473 K (蓝线) 的发射光谱均表现出相同的特征发射峰 (460、490、547、580 和 620 nm), 且峰位未发生明显偏移,表明材料在高温条件下仍保持优异的结构稳定性^[19]。

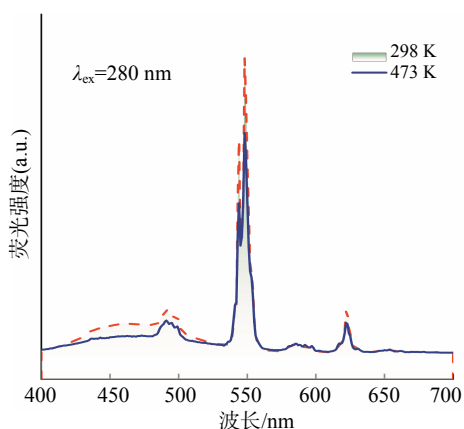


图 16 280 nm 激发下 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿的发射光谱

然而,图 17 的等值线显示,随着温度从 298 K 升至 473 K,样品整体荧光强度呈现逐渐降低趋势,

主要原因还是热猝灭效应^[20]。为进一步说明 STE 和 Tb^{3+} 对应发射峰的下降趋势,计算了两者的发射荧光强度。如图 18 所示,随着温度的升高,STE 迅速下降,而 Tb^{3+} 离子则减少缓慢,说明 Tb^{3+} 发射相较 STE 发射受温度影响较小。同样也进一步表明 Tb^{3+} 和 STE 荧光强度比 (Fluorescence Intensity Ratio, FIR) 高度依赖于温度,而两种活化剂的不同热淬灭速率为构建 FIR 光学温度计提供了机会。

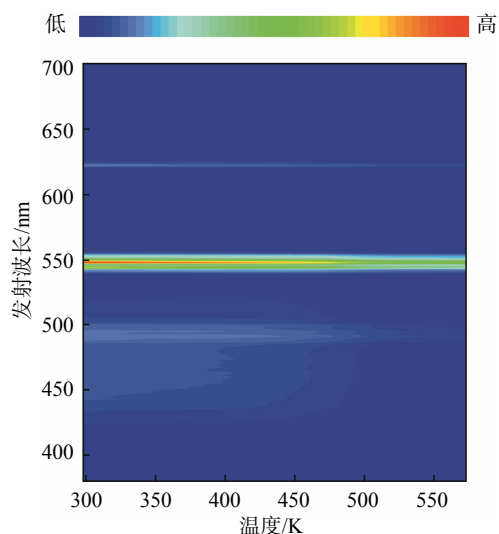


图 17 320 nm 激发下 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿的发射光谱等值线图

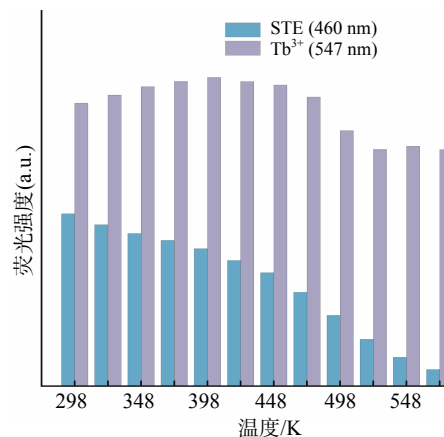


图 18 460 nm 和 547 nm 发射条件下, $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 的荧光强度

FIR 值算式如下^[2,21-22]:

$$R_{\text{FIR}} = \frac{I_{\text{Tb}^{3+}}}{I_{\text{STE}}} = A + B \exp(-\Delta E / kT) \quad (4)$$

式中: $I_{\text{Tb}^{3+}}$ 为 Tb^{3+} 发射峰强度值; I_{STE} 为 STE 发射峰强度值; A 、 B 为拟合常数; ΔE 为能级差; k 为玻尔兹曼常数; T 为温度。

在 298~573 K 范围内的温度依赖性 FIR 值如图 19 所示。由图可见,所获曲线单调增加,且能很好地拟合方程式 (1), $R^2 \geq 0.946$ 。

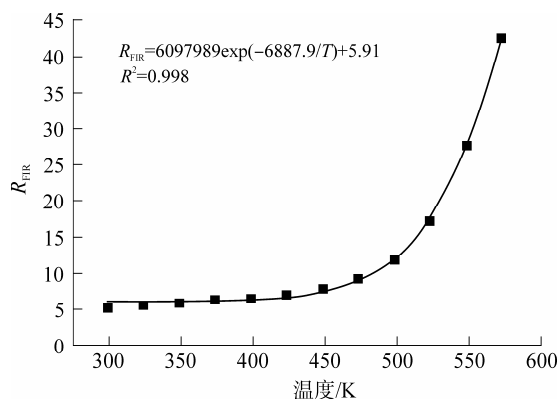


图 19 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿在 280 nm 激发下的 FIR 值

为评估该温度传感器的性能,热灵敏度 (S_a) 和相对热灵敏度 (S_r) 可通过以下公式进行计算^[23]:

$$S_a = \left| \frac{dR_{\text{FIR}}}{dT} \right| = B \exp(-\Delta E / kT) \times \frac{\Delta E}{kT^2} \quad (5)$$

$$S_r = \left| \frac{1}{R_{\text{FIR}}} \frac{dR_{\text{FIR}}}{dT} \right| = \frac{B \exp(-\Delta E / kT)}{A + C \exp(-\Delta E / kT)} \times \frac{\Delta E}{kT^2} \quad (6)$$

如图 20 所示,在 298~573 K 测试温度范围内, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 材料表现出优异的温度传感特性,在 548 K 处,相对热灵敏度 (S_r) 达到最大值 (0.0187 K^{-1})。如图 21 所示,值得注意的是在测试温度范围内,热灵敏度 (S_a) 呈单调递增趋势,表明该材料在高温条件下仍能保持良好的温度响应性能。由表 1 可见,与已报道的 Tb^{3+} 掺杂比率型温度传感材料相比,本研究制备样品展现出更高的相对热灵敏度, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 作为新型无铅双钙钛矿光学测温材料优势显著。通过 Sb^{3+} 产生的宽带自陷激子 (STE) 发射和 Tb^{3+} 的窄带绿光发射 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁) 实现比率型测温; 25~300 °C 范围内保持线性响应,适用于极端环境下温度监测 (如航空航天、工业高温等领域)。相较于传统荧光测温材料 (如 $\text{ScTaO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 等), 本研究制备的材料在高温区间的热灵敏度显著提高,而传统材料通常仅适用于室温附近 (0~80 °C), 且在高温下热灵敏度急剧下降^[13]。实验结果表明, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 双钙钛矿材料具有优异的光学

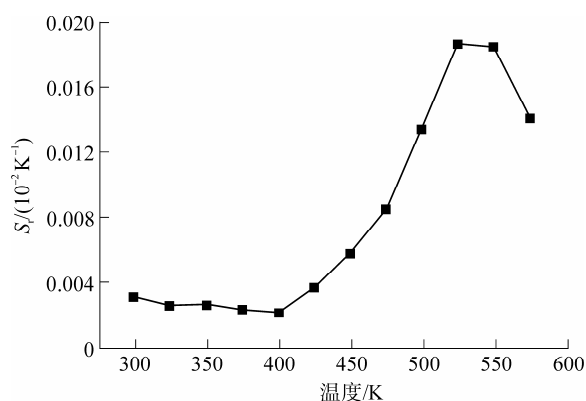


图 20 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿相对热灵敏度

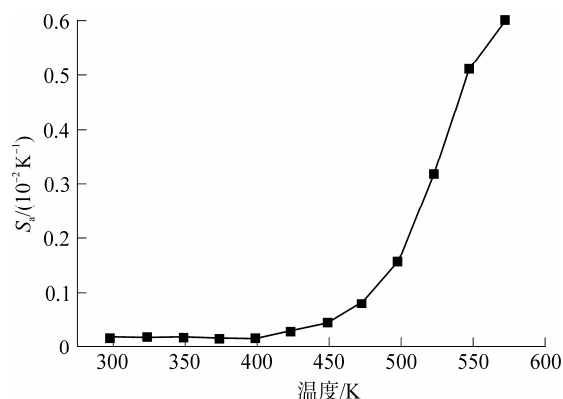


图 21 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺的 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿热灵敏度

表 1 基于荧光强度比发光温度计的相对热灵敏度

基质	掺杂离子	$S_r/(10^{-2} \text{ K}^{-1})$	探测温度/K
CaGdMgSbO_6	$\text{Sm}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$	0.21	298~573 ^[24]
NaLaMgWO_6	$\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$	0.79	303~523 ^[25]
SrGdLiTeO_6	$\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$	0.95	330~550 ^[26]
$\text{La}_2\text{LiSbO}_6$	$\text{Eu}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$	0.04	303~523 ^[27]
YAlO_3	$\text{Ho}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$	0.25	293~563 ^[28]
YAlO_3	$\text{Er}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$	0.98	293~563 ^[28]
$\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$	$\text{Sb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	1.33	300~460 ^[29]
NaMgBO_3	$\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	0.69	298~473 ^[30]
$(\text{Ca},\text{Sr})_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7$	$\text{Ce}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	0.40	293~473 ^[31]
LaNbO_4	$\text{Bi}^{3+}/\text{Dy}^{3+}$	1.26	303~483 ^[32]
Ca_2MgWO_6	$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	0.92	303~573 ^[33]
$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$	0.30	303~583 ^[34]
$\text{Sr}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	0.62	283~573 ^[35]
$\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$	$\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$	1.87	298~573 *

注: 本文研究结果。

测温性能,其高热灵敏度和宽温区响应特性使其在高温环境监测领域具有重要的应用潜力。未来研究可进一步优化材料组成和制备工艺,以提升其在更

高温范围内的稳定性。

图 22 展示了不同摩尔分数下 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿的 CIE 色度图, 揭示了掺杂浓度对发光颜色的调控规律。随着 Tb^{3+} 加入, CIE 坐标从 $a(0.15, 0.17)$ 变化至 $e(0.22, 0.45)$, 颜色从蓝色变为浅绿色。 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿机理如图 23 所示, 在紫外光激发下, 基态电子被激发到激发态, 然后无辐射弛豫到 STE, 发射出中心波长为 460 nm 的宽带蓝光, 部分电子则转移到 Tb^{3+} 高能态, 得到 Tb^{3+} 本征发射($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_{6-3}$), 对应发射峰分别为 490、547、584 和 622 nm。

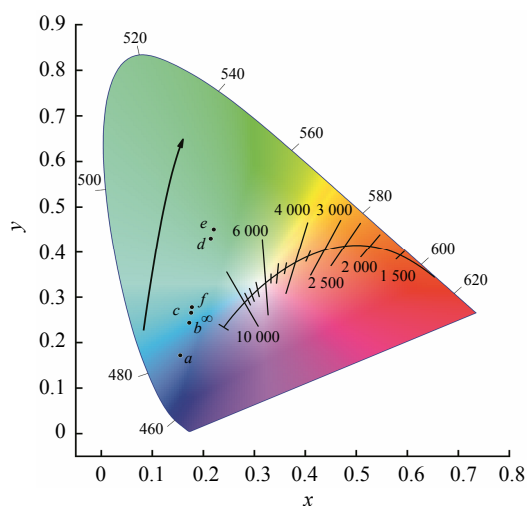


图 22 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿 CIE 图

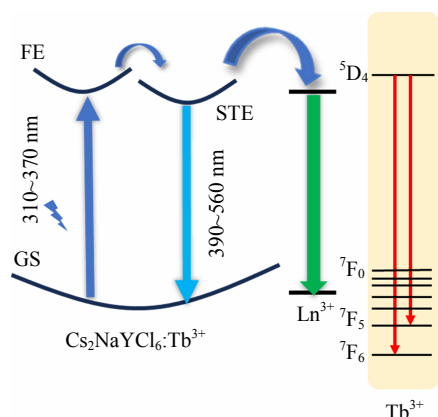


图 23 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿 STE 发射、 Tb^{3+} 的能级和发光机理

热稳定性对于温度传感材料至关重要, 为了进一步验证所制备样品的实用性, 对 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 样品在制备 24 h 和 48 h 后分别进行荧光强度测试。如图 24 所示, 相较刚制备的样品, 荧光强度在 24 h 后约为初始的 98%, 48 h 后降至初

始的 95%。如图 25 所示, 5 d 之后, 样品荧光强度约为初始荧光强度的 85%。以上结果均表明, $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿材料具有较好的热稳定性, 也进一步说明本文制备的样品具备应用于温度传感的潜力。

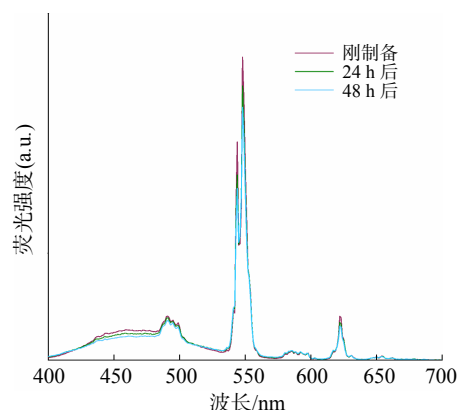


图 24 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿样品荧光发射谱在制备 24 h 及 48 h 后的变化

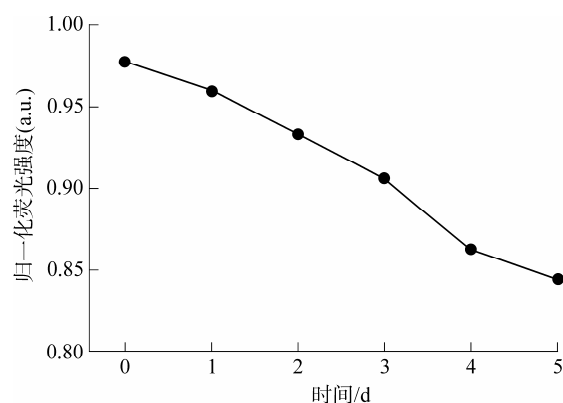


图 25 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿样品归一化荧光强度随时间的变化

3 结论

本文采用水热法制备了一系列 Sb^{3+} 单掺和 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿。X 射线衍射分析表明, 所有样品均呈现出纯立方相结构 (空间群 Fm-3m), 除了在 31.8° 和 45.5° 衍射角处生成的杂质峰, 证实在掺杂过程中未改变基质晶体结构。 Sb^{3+} 单掺 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿材料在 320 nm 激发条件下, 样品表现出中心波长为 460 nm 的强蓝光发射, 其主要源于自陷激子复合发光。当 Sb^{3+} 掺杂为 1% 时, 荧光强度达到最大值, 且荧光寿命测试结果与发射光谱变化规律一致, 进一步证实了 STE 复合机制。CIE 色坐标分析显示, 随 Sb^{3+} 掺杂浓度

的增加,颜色纯度从81.01%提升至88.07%。 $\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺杂 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿在280 nm激发下,样品同时呈现460 nm宽带蓝光(STE)和547 nm窄带绿光(Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁)发射,当掺杂浓度为1% $\text{Sb}^{3+}/15\%\text{Tb}^{3+}$ 时,荧光强度最强。通过调控 Tb^{3+} 掺杂比例,可实现发光颜色从蓝色到青绿色再到绿色的连续可调。基于STE和 Tb^{3+} 发射峰的不同热淬灭行为,建立了荧光强度比(FIR)温度测量模式。此外,合成材料展现出优异的温度传感性能,在298~573 K范围内保持高热灵敏度,且最高相对灵敏度达 0.0187 K^{-1} ,温度响应同样呈现良好的线性关系。

$\text{Sb}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ 共掺 $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 双钙钛矿材料具有以下优势:无铅环保特性,符合绿色材料发展要求;双波段发光性能,适用于固态照明等领域;优异热稳定性,适合高温环境应用。与 CsPbX_3 等铅基钙钛矿相比,虽然色纯度和电致发光效率稍逊,但其环境友好性和稳定性更具商业化应用潜力。未来研究可着重于通过表面修饰等方法进一步提高量子产率(PLQY),优化稀土离子掺杂策略以拓展功能特性,开发规模化制备工艺以推进实际应用^[36]。

参考文献:

- [1] WANG Y N, LIU J X, LIU Y J, et al. Recent advances in lead-free halide perovskites: from synthesis to applications[J]. *Journal of materials chemistry C*, 2024, 12(28):10267-10329.
- [2] YANG Q H, WEI H Q, LI G-H, et al. Recent developments of lead-free halide-perovskite $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{X}_5$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$): synthesis, modifications, and applications [J]. *Materials today physics*, 2023, 36:101143.
- [3] CHEN X, JIA M C, XU W, et al. Recent progress and challenges of bismuth-based halide perovskites for emerging optoelectronic applications[J]. *Advanced optical materials*, 2022, 11(3):2202153.
- [4] SUN J C, WU J, TONG X, et al. Organic/inorganic metal halide perovskite optoelectronic devices beyond solar cells[J]. *Advanced science*, 2018, 5(5):1700780.
- [5] INFANTE I, MANNA L. Are there good alternatives to lead halide perovskite nanocrystals?[J]. *Nano letters*, 2020, 21(1):6-9.
- [6] DE ANGELIS F. The prospect of lead-free perovskite photovoltaics[J]. *ACS energy letters*, 2021, 6(4):1586-1587.
- [7] JIN S L, YUAN H, PANG T, et al. Boosting STE and Nd^{3+} NIR luminescence in $\text{Cs}_2\text{AgInCl}_6$ double perovskite via $\text{Na}^+/\text{Bi}^{3+}$: induced local structure engineering[J]. *Advanced functional materials*, 2023, 33(50):2304577.
- [8] LI X, WANG D D, ZHONG Y, et al. Halide double perovskite nanocrystals doped with rare-earth ions for multifunctional applications[J]. *Advanced science*, 2023, 10(20):2207571.
- [9] LI H H, WANG Y K, LIAO L S. Near-infrared luminescent materials incorporating rare earth/transition metal ions: from materials to applications[J]. *Advanced materials*, 2024, 36(30):2403076.
- [10] KIRCHARTZ T. Photon management in perovskite solar cells[J]. *The journal of physical chemistry letters*, 2019, 10(19):5892-5896.
- [11] SUN H T, ZHOU J J, QIU J R. Recent advances in bismuth activated photonic materials[J]. *Progress in materials science*, 2014, 64:1-72.
- [12] LI Y, XU S, GAO Y F, et al. Thermochromic $\text{Cs}_2\text{NaInCl}_6$: $\text{Sb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Er}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Ho}$) phosphors for multifunctional applications[J]. *Ceramics international*, 2024, 50(8):13378-13387.
- [13] GUO X X, WEI J H, LUO J B, et al. All inorganic $\text{Sb}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$ -codoped $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ for highly efficient single-source white-light emission and ratiometric optical thermometer applications[J]. *Advanced optical materials*, 2023, 12(7):2301914.
- [14] WANG Y H, BAI S C, SUN J, et al. Highly efficient visible and near-infrared luminescence of Sb^{3+} , Tm^{3+} co-doped $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ lead-free double perovskite and light emitting diodes[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2023, 947:169602.
- [15] PAN Y W, ZHANG Y F, KANG W M, et al. Progress in the preparation and application of CsPbX_3 perovskites[J]. *Materials advances*, 2022, 3(10):4053-4068.
- [16] ZHANG G Y, WANG D Y, LOU B B, et al. Efficient broadband near-infrared emission from lead-free halide double perovskite single crystal[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2022, 61(33):e202207454.
- [17] ZHOU L, LIAO J F, KUANG D B. An overview for zero-dimensional broadband emissive metal-halide single crystals[J]. *Advanced optical materials*, 2021, 9(17):2100544.
- [18] TAO H B, FANG Y Y, ZHANG Y P, et al. Dual-modal optical temperature sensing based on $\text{Sb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ co-doped $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ double perovskites[J]. *Ceramics international*,

- 2024, 50(16):28877-28885.
- [19] QIAO J W, ZHAO J, LIU Q L, et al. Recent advances in solid-state LED phosphors with thermally stable luminescence[J]. Journal of rare earths, 2019, 37(6):565-572.
- [20] ZHANG X G, HUANG Y M, GONG M L. Dual-emitting Ce^{3+} , Tb^{3+} co-doped LaOBr phosphor: luminescence, energy transfer and ratiometric temperature sensing[J]. Chemical engineering journal, 2017, 307:291-299.
- [21] XUE J P, YU Z K, NOH H M, et al. Designing multi-mode optical thermometers *via* the thermochromic $\text{LaNbO}_4:\text{Bi}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}$, Tb , Dy , Sm) phosphors[J]. Chemical engineering journal, 2021, 415:128977.
- [22] WANG Q, LIAO M, LIN Q M, et al. A review on fluorescence intensity ratio thermometer based on rare-earth and transition metal ions doped inorganic luminescent materials[J]. Journal of alloys and compounds, 2021, 850:156744.
- [23] WANG X F, LIU Q, BU Y Y, et al. Optical temperature sensing of rare-earth ion doped phosphors[J]. RSC advances, 2015, 105:86219-86236.
- [24] LIAO J S, WANG M H, KONG L Y, et al. Dual-mode optical temperature sensing behavior of double-perovskite $\text{CaGdMgSbO}_6:\text{Mn}^{4+}/\text{Sm}^{3+}$ phosphors[J]. Journal of luminescence, 2020, 226:117492.
- [25] ZHOU H T, GUO N, ZHU M M, et al. Photoluminescence and ratiometric optical thermometry in $\text{Mn}^{4+}/\text{Eu}^{3+}$ dual-doped phosphor *via* site-favorable occupation[J]. Journal of luminescence, 2020, 224:117311.
- [26] LI L, TIAN G, DENG Y S, et al. Constructing ultra-sensitive dual-mode optical thermometers: utilizing FIR of $\text{Mn}^{4+}/\text{Eu}^{3+}$ and lifetime of Mn^{4+} based on double perovskite tellurite phosphor[J]. Optics express, 2020, 28(22):33747.
- [27] SONG Y Y, GUO N, LI J, et al. Photoluminescence and temperature sensing of lanthanide Eu^{3+} and transition metal Mn^{4+} dual-doped antimonate phosphor through site-beneficial occupation[J]. Ceramics international, 2020, 46(14):22164-22170.
- [28] CHEN D Q, XU W, YUAN S, et al. Ln^{3+} -sensitized Mn^{4+} -near-infrared upconverting luminescence and dual-modal temperature sensing[J]. Journal of materials chemistry C, 2017, 5(37):9619-9628.
- [29] SONG R X, XU S, LI Y, et al. Designing multi-mode optical thermometers *via* $\text{Sb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped $\text{Cs}_2\text{NaNCl}_6$ lead-free double perovskite microcrystals[J]. Journal of alloys and compounds, 2023, 961:171126.
- [30] SONG J, ZHAO W, ZHANG H, et al. Energy transfer and ratiometric temperature sensing based on the dual-emitting $\text{NaMgBO}_3:\text{Ce}^{3+}$, Mn^{2+} phosphor[J]. Journal of luminescence, 2021, 232:117858.
- [31] ZHANG X G, XU J G, GUO Z Y, et al. Luminescence and energy transfer of dual-emitting solid solution phosphors (Ca , Sr) $_{10}\text{Li}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$, Mn^{2+} for ratiometric temperature sensing[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2017, 56(4):890-898.
- [32] XUE J P, YU Z K, NOH H M, et al. Designing multi-mode optical thermometers *via* the thermochromic $\text{LaNbO}_4:\text{Bi}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}=\text{Eu}$, Tb , Dy , Sm) phosphors[J]. Chemical engineering journal, 2021, 415:128977.
- [33] JIANG Y C, TONG Y, CHEN S, et al. A three-mode self-referenced optical thermometry based on up-conversion luminescence of $\text{Ca}_2\text{MgWO}_6:\text{Er}^{3+}$, Yb^{3+} phosphors[J]. Chemical engineering journal, 2021, 413:127470.
- [34] XUE J P, SONG M J, NOH H M, et al. Achieving non-contact optical thermometer *via* inherently $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -activated $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ phosphors prepared in air[J]. Journal of alloys and compounds, 2020, 843:155858.
- [35] LIU W G, WANG X J, ZHU Q, et al. $\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ singly/doubly doped $\text{Sr}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_3$ for multi-color luminescence, excellent thermal stability and high-performance optical thermometry[J]. Journal of alloys and compounds, 2020, 829:154563.
- [36] ZHU F, GAO Y, ZHAO C, et al. Achieving broadband NIR-I to NIR-II emission in an all-inorganic halide double-perovskite $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6:\text{Cr}^{3+}$ phosphor for night vision imaging[J]. ACS applied materials & interfaces, 2023, 15(33):39550-39558.

(责任编辑 章践立)